



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 197 21 952 A 1

⑯ Int. Cl.⁶:
H 01 M 4/86
H 01 M 4/88
C 25 B 11/04

⑰ Anmelder:
Rosenmayer, Volker, 83416 Saaldorf-Surheim, DE

⑰ Erfinder:
gleich Anmelder

⑯ Entgegenhaltungen:
DE-AS 19 71 453
DE-AS 11 74 080
DE-OS 16 71 713
US 49 20 017
WO 94 06 164

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑮ Gasdiffusionselektrode mit thermoplastischem Binder

⑯ Bisher bekannte Gasdiffusionselektroden enthalten teure Ausgangsmaterialien und werden mittels aufwendigen, meist diskontinuierlichen Verfahren hergestellt. Die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode kann hingegen besonders kostengünstig hergestellt werden und besitzt einen niedrigen elektrischen Widerstand, hohe mechanische Festigkeit und kann hydrophobiert werden. Elektrisch gut leitfähige und chemisch inerte Partikel wie z. B. Leitruß oder Graphit werden von einem Thermoplasten zu einem porösen Schichtmaterial gebunden. Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit können Kurzschlifffasern in der Schicht eingebunden sein. Die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektroden werden mittels thermoplastischer Verfahren evtl. unter Verwendung eines Treibsystems und nachfolgendem Kalandern hergestellt. Sie können nachträglich mit einem Katalysator versehen werden.

Die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden eignen sich für elektrochemische Anwendungen, insbesondere für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, Phosphorsäure-Brennstoffzellen und den entsprechenden Elektrolysezellen.

DE 197 21 952 A 1

DE 197 21 952 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Gasdiffusions-elektrode mit thermoplastischem Binder sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in elektro-chemischen Zellen, insbesondere in Polymerelektrolytmem-bran-Brennstoffzellen, Phosphorsäure-Brennstoffzellen, und Elektrolysezellen.

In elektrochemischen, Zellen bei denen gasförmige Reak-tionsprodukte oder -edukte auftreten, werden Gasdiffusions-elektroden zwischen dem Elektrolyten und den Stomablei-tern (z. B. bipolare Platte) angeordnet. Sie haben die Auf-gabe, die für die elektrochemische Reaktion notwendigen Elektronen und die daran beteiligten Gase der Reaktions-zone an der Grenzfläche zum Elektrolyten zu- bzw. abzu-führen. Die Gasdiffusionselektrode dient weiterhin als Träger für einen Katalysator, der die gewünschte Reaktion be-schleunigt. In vielen Anwendungsfällen muß die Gasdiffusi-onselektrode zusätzlich hydrophob, sein damit beteiligte Flüssigkeiten die Poren der Elektrode nicht fluten und somit den Gastransport behindern. Dies ist insbesondere bei Poly-merelektrolytmem-bran-Brennstoffzellen von Bedeutung, bei denen Produkt- und Membranbefeuhtungswasser in flüssiger Form die Poren sonst füllen würden. Bei Phosphor-säure-Brennstoffzellen hingegen besteht Gefahr der Flutung der Poren durch den flüssigen Elektrolyten, wenn die Gas-diffusionselektrode nicht ausreichend hydrophob ist. Sämt-liche der verwendeten Elektrodenmaterialien müssen natür-lich chemisch inert gegenüber den Betriebsbedingungen in der Zelle sein. Stets von Interesse ist hohe mechanische Sta-bilität der Elektrode und vor allem ein kostengünstiges für die Massenfertigung taugliches Herstellverfahren.

Bisher wurde zur Herstellung von Gasdiffusionselektro-den ein Schichtmaterial aus graphitierten Kohlefasern als Träger verwendet. Die Fasern dieses Schichtmaterials sind dabei durch Verwebung (z. B. Leinenbindung von E-Tec Inc. USA) oder durch einen zusätzlichen polymeren Binder, der evtl. bei Temperaturen von mehr als 2000°C graphitiert wird, fixiert (Toray, Japan). Auf diesen Träger werden dann, um Unebenheiten auszugleichen, Suspensionen oder Pasten aus Ruß und Polytetrafluorethylen mehrmals aufgetragen die nach Trocknen und Sintern mit einer Katalysatorsuspen-sion beschichtet werden können (vgl. die Patentschriften EP 0 687 023 A1, EP 0 654 837 A1 und DE 44 47 132 A1). Ein derartiger Träger für die hydrophobe Rußschicht ist not-wendig, denn die bindende Wirkung der Polytetrafluorethylenpartikel ist zu schwach um ausreichende mechanische Stabilität zu gewährleisten. Da die Poren der Leinengewebe teilweise sehr groß sind, kann sich trotz Hydrophobierung im Anwendungsfall von Polymerelektrolytmem-bran-Brennstoffzellen Produkt- und Befeuhtungswasser darin abla-gern. Luftsauerstoff unter geringem Überdruck kann dann nicht mehr ausreichend diffundieren. Dies könnte der Grund für die relativ geringe "Performance" der Elektroden gemäß des Patents EP 0 687 023 A1 sein.

Die Herstellung der graphitierten Kohlefaserträgermate-riale führt aufgrund der hohen Prozeßtemperaturen zu ho-hem Energieverbrauch und zu hohen Preisen. Die benötigte Fasermenge pro Flächeneinheit ist hoch, da der gesamte Elektronenstrom von den Fasern oder evtl. dem graphitier-ten Binder getragen werden muß.

Durch das Trocknen von Suspensionen und Pasten auf dem Trägermaterial können leicht Risse auf der Oberfläche der Elektroden entstehen. Eindringen von Phosphorsäure bzw. Beschädigung der sehr dünnen und empfindlichen Po-lymerelektrolytmem-bran sind in den entsprechenden Anwendungsfällen oft die Folge. Weiterhin ist die Verwendung und das Recycling von teilweise giftigen Suspensionsflüs-

sigkeiten und die große Anzahl von Beschichtungs- und Trockenvorgängen für die kostengünstige großtechnische Herstellung zumindest von Nachteil, wenn nicht unmöglich.

Bei der erfindungsgemäßen, im wesentlichen homogenen Gasdiffusionsschicht werden die Partikel eines elektrisch leitfähigen Materials durch thermoplastische Polymere fest aneinander gebunden. Graphitierte Fasern sind also weder zur Erlangung der elektrischen Leitfähigkeit noch zur me-chanischen Verfestigung unbedingt notwendig.

Aufgabe dieser Erfindung ist es, eine äußerst kostengün-stige Gasdiffusionselektrode zur Verfügung zu stellen, die hohe elektrische Leitfähigkeit und mechanische Festigkeit besitzt, und deren Porenstruktur und Hydrophobizität in weiten Grenzen einstellbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Gasdiffusionselektrode anzugeben das mit einer geringen Anzahl von kostengünstigen Verfahrensschritten auskommt.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, die Verwendung der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode in elektroche-mischen Zellen mit geeigneter Polymerelektrolytmembran oder Phosphorsäure, in einer Matrix aufgesaugt und/oder in einem Polymer gelöst, aufzuzeigen.

Diese Aufgaben werden gelöst durch die Gasdiffusions-elektrode gemäß Anspruch 1 dem Verfahren zur Herstellung dieser Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 9 und die Ver-wendung der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 25. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfin-dung werden in den entsprechenden Unteransprüchen dar-gestellt.

Abb. 1 zeigt die Anordnung der erfindungsgemäßen Gas-diffusionselektroden 1 und 3 an den gegenüberliegenden Seiten eines festen oder mittels einer Matrix festgelegten Elektrolyten 2 in einer elektrochemischen Zelle. Eine der Gasdiffusionselektroden wirkt dabei als Anode, die andere als Kathode. In der Vergrößerung im unteren Teil der **Abb. 1** ist die Feinstruktur der Gasdiffusionselektrode bestehend aus dem elektrisch leitfähigem Material 4, dem thermoplastischen Binder 5 und den Poren 6 dargestellt. Der Raum oberhalb und unterhalb der Elektroden ist mit den entspre-chenden Reaktionsgasen gefüllt. Zur Zu- und Ableitung der elektrischen Ladungen werden an die Elektroden Stomablei-ter angepreßt.

Abb. 2 zeigt schematisch ein Herstellungsverfahren der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode bei dem ein Gránulat 7 enthaltend das elektrisch leitfähige Material und den Thermoplast, mittels des Extruders mit der Flachdüse 8 und des Kalanders 9 zum Schichtmaterial 10 geformt wird.

Die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden eignen sich als Anode und/oder Kathode von elektrochemischen Zellen, deren Arbeitstemperatur unter 320°C liegt. Die Elektrolyten können dabei in einer Matrix festgelegte Flüs-sigkeiten oder Festeletrolyten, z. B. Polymerelektrolyten, sein. Eingeschlossen sei hierbei auch die Mischform, bei der der flüssige Elektrolyt, z. B. Phosphorsäure, sich in einen Polymer, z. B. Polybenzimidazol, löst. Besonders vorteil-haft können die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden bei Polymerelektrolytmem-bran-Brennstoffzellen einge-setzt werden.

Die Gasdiffusionselektrode gemäß der Erfindung besteht aus ein oder mehreren Gasdiffusionsschichten, die sich in Zusammensetzung und Porosität unterscheiden können. Jede dieser Schichten enthält als Hauptkomponente ein elektrisch leitfähiges Material mit einer Bulkleitfähigkeit von mindestens 1 mS/cm², vorzugsweise jedoch größer 100 mS/cm². Die Partikelgröße dieses Materials liegt im Bereich von 1 nm bis 1.0 mm, bevorzugt im Bereich 50 nm bis 5 µm. Weiterhin muß sich das leitfähige Material chemisch

inert unter den Bedingungen der elektrochemischen Zelle verhalten. Aus diesem Grunde können meist nur Ruß, Graphit oder edle bzw. passive Metalle wie Platin, Ruthenium, Gold, Titan oder leitfähige Oxide wie z. B. Rutheniumoxid Verwendung finden. Auch kann es sich als vorteilhaft erweisen, Mischungen oder Legierungen aus verschiedenen leitfähigen Materialien einzusetzen. Bezüglich der Kohlenstoffmaterialien sind die Produkte "Black Pearls" und "Vulkan XC 72" der Firma Cabot, Inc. USA besonders gut geeignet.

Um das elektrisch leitfähige Ausgangsmaterial, das vor der Verarbeitung als feines Pulver oder Staub vorliegt, zu einer mechanisch stabilen Schicht zu verarbeiten, wird ein polymerer, thermoplastischer Binder verwendet. Binder und elektrisch leitfähiges Material müssen homogen durchmischt in der Gasdiffusionsschicht vorliegen. Bevorzugt darf der polymere Binder die Partikel des leitfähigen Materials nur so weit umhüllen, daß eine ausreichende Leitfähigkeit der Gasdiffusionsschicht durch die direkte Berührung der Partikel des elektrisch leitfähigen Materials gewährleistet wird. Auch der Binder muß bzgl. der chemischen Verhältnisse in der Umgebung inert sein und seine Dauergebrauchstemperatur muß oberhalb der Zelltemperatur liegen. Als Binder kommen vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat und teil- oder perfluorierte, thermoplastische Polymere in Betracht. Es kann auch vorteilhaft sein, Gemische aus mehreren verschiedenen Bindern zu verwenden. Bevorzugt liegt das Massenverhältnis von leitfähigem Material zu Binder im Bereich von 30 : 70 bis 99 : 1, besonders bevorzugt, im Falle von Ruß als Leitsubstanz, im Verhältnis 50 : 50 bis 80 : 20.

Zwischen den Partikeln aus Binder und leitfähigem Material müssen offenzellige Poren frei bleiben, damit die entstehenden oder verbrauchten Gase ausreichend diffundieren können. Das Porenvolumen beträgt 20% bis 80%, bevorzugt 30% bis 70%, besonders bevorzugt 50% bis 70% des Volumens der Gasdiffusionsschicht. Die Porengrößen liegen bevorzugt im Bereich von 50 nm bis 0,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 1 µm bis 40 µm.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können eine oder mehrere Gasdiffusionsschichten Fasern enthalten, die ebenfalls mit dem thermoplastischen Polymer gebunden werden. Die mechanische Stabilität wird umso besser, je länger die Fasern sind und je größer ihre Reißfestigkeit ist. Die Länge der Fasern liegt bevorzugt im Bereich von 0,01 mm bis 1 m, und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 mm bis 5 mm. Besonders geeignet sind carbonisierte Kohlefasern und Fasern aus Polymeren z. B. Polyester, Aramid oder Polyphenylensulfid. Kohlefasern haben den weiteren Vorteil, daß auch die elektrische Leitfähigkeit der Gasdiffusionsschicht geringfügig verbessert wird. Der Faseranteil kann bevorzugt im Bereich von 0% bis 50% und besonders bevorzugt im Bereich von 5% bis 15% bezogen auf die Gesamtmasse der Elektrode gewählt werden.

Aufgrund der festen Bindung der Partikel des leitfähigen Materials, die der Thermoplast bewirkt, kann die Fasermenge im Vergleich zu herkömmlichen Gasdiffusionselektroden sehr gering gehalten werden.

Um die für die meisten Anwendungen erforderliche Hydrophobizität zu erhalten, kann die Gasdiffusionsschicht kleine, homogen verteilte Partikel aus hydrophoben Materialien z. B. aus fluorierten Polymeren wie Polytetrafluorethylen enthalten. Bevorzugt liegen hier die Partikelgrößen bei 100 nm bis 10 µm, besonders bevorzugt bei 180 nm bis 300 nm. Bei Verwendung eines perfluorierten Thermoplasts als Binder wird in den meisten Fällen die gewünschte Hydrophobizität schon aufgrund des geeigneten Binders an sich erreicht.

Das elektrisch leitfähige Material, der Binder, die Poren und evtl. die Fasern sind innerhalb einer Gasdiffusionschicht im wesentlichen homogen verteilt.

Die Dicke der fertigen Gasdiffusionselektrode liegt bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 5,0 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 0,45 mm.

Allen Varianten des erfundungsgemäßen Herstellungsverfahrens gemeinsam ist die Verarbeitung der eingesetzten Materialien bei Temperaturen, bei denen sich mindestens einer der verwendeten Binder im geschmolzenen Zustand befindet. Die verwendeten leitfähigen Materialien, Binder und evtl. die Fasern und die zusätzlichen Hydrophobierungsmittel werden bei dieser Temperatur gemischt und zu einer Schicht der gewünschten Dicke ausgeformt. Das Mischen

kann in einem Ein- oder Mehrschneckenextruder oder in sonstigen geeigneten Mischern erfolgen. Dieser Vorgang kann in einem gesonderten "Compound Arbeitsschritt" oder bevorzugt ohne zwischenzeitliche Abkühlung des eingesetzten Materials in einem Arbeitsschritt mit der Formung der Gasdiffusionsschicht erfolgen. Es ist darauf zu achten, daß der Mischprozeß nicht zu intensiv durchgeführt wird, da mit fortschreitender Umhüllung der Partikel des leitfähigen Materials die Wahrscheinlichkeit für Perkolationspfade und damit die elektrische Leitfähigkeit der fertigen Gasdiffusionselektrode sinkt.

Das Ausformen der Gasdiffusionsschicht kann z. B. mittels eines Extruders mit Flachdüse durch Spritzgießen, Blasformen, Rotationsformen oder ein Gießverfahren mit nachgeschaltetem Kalander erfolgen. Enthält eine Gasdiffusionselektrode mehr als eine Gasdiffusionsschicht, so ist es von Vorteil, ein Mehrschichtverfahren z. B. Coextrusion zu verwenden.

Da die mit hohem Feststoffanteil gefüllte Schmelze typischerweise nicht mit der erforderlichen Homogenität und Gleichmäßigkeit in der Dicke aus einer Düse austritt, ist meist ein nachgeschalteter Kalandrierungsprozeß notwendig. Die Temperatur der Walzen wird dabei auf Werte unterhalb der Schmelzgrenze der Binder reduziert.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, auf einer Oberfläche der Gasdiffusionselektrode Gaskanäle zu erzeugen, die es ermöglichen, die Reaktionsgase gleichmäßig über die gesamte Elektrodenfläche zu verteilen. Die Gaskanäle bestehen dabei aus Erhöhungen und Vertiefungen auf einer der Oberflächen der Elektrode. Sie können durch entsprechende Vorrichtungen während des Extrusionsprozesses oder durch nachfolgendes thermoplastisches Prägen hergestellt werden.

Um die notwendige Porosität der Gasdiffusionsschicht einzustellen, können physikalische und/oder chemische Treibmittel eingesetzt werden. Am einfachsten ist die Zumschung von Treibgasen zur Schmelze. Bevorzugt eignen sich hier Stickstoff, Kohlendioxid und Edelgase. Es kann jedoch auch von Vorteil sein, den Ausgangsstoffen Flüssigkeiten zuzusetzen, die im wesentlichen erst nach der Entspannung in der Düse verdampfen und dadurch offene Poren hinterlassen. Für Polyethylen als Binder ist z. B. Isopropanol geeignet. Bei Verwendung von chemischen Treibmitteln ist darauf zu achten, daß Rückstände dieser Treibmittel (z. B. Na⁺ Ionen) in der späteren Anwendung den Elektrolyten (z. B. sulfonierte Polymere) oder die Katalysatoren nicht negativ beeinflussen.

Eine weitere Möglichkeit, Poren in der Gasdiffusionsschicht zu erzeugen, ist die Beimischung eines inerten "Platzhalters" zum Extrusionsgemisch. Dieser "Platzhalter" wird, falls er selbst nicht hochgradig porös ist, nach dem Erkalten der Gasdiffusionslage wieder entfernt (z. B. durch herauslösen); zurück bleiben die gewünschten Poren. Zu diesem Zweck eignen sich z. B. Paraffinöle oder in gebräuchlichen Lösungsmitteln (z. B. Wasser) gut lösliche

Feststoffe. "Platzhalter", die auch unter den Bedingungen der betrachteten elektrochemischen Zelle inert sind und zudem selbst eine hohe, offene Porosität aufweisen können auch in der Gasdiffusionschicht verbleiben und auf diese Weise die notwendigen Poren liefern. Es eignet sich z. B. gemahlener Graphitschaum der Firma SGL Carbon AG. Gegenüber mineralischen, porösen Partikeln hat dieses Material den Vorteil die Leitfähigkeit der Gasdiffusionschicht zu erhöhen.

Mehrere Gasdiffusionsschichten von möglicherweise verschiedenem Aufbau können mittels eines Kalanders bei einer Temperatur im Bereich des Schmelzpunkts eines der Binder zur fertigen Gasdiffusionselektrode vereinigt werden.

Die erfundungsgemäße Gasdiffusionselektrode besitzt im Vergleich zu bekannten Gasdiffusionselektroden niedrige elektrische Durchgangswiderstände. Sie liegen im Bereich < 70mΩcm², bevorzugt im Bereich < 35mΩcm².

Beispiele für die Herstellung und die Verwendung der erfundungsgemäßen Gasdiffusionselektrode:

Beispiel 1: (Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle)

Leitruß Vulcan XC 72 wird mit 20% Polytetrafluorethylen hydrophobiert. Dies kann auf verschiedene Art und Weise vorgenommen werden:

- a) Intensives Mischen von Polytetrafluorethylenpulver (Korngröße 2 – 20 µm) mit dem Leitruß
- b) Herstellen einer Suspension aus Leitruß in 50% Isopropanol/Wasser Gemisch; hinzufügen von Polytetrafluorethylensuspension mit Partikelgrößen von etwa 150–250 nm; Verdampfen der Suspensionsflüssigkeiten; thermische Zersetzung der Netzmittel bei 360°C.
- c) Einbringen von Polytetrafluorethylenpartikel als Aerosol: Beide Komponenten, Leitruß und Polytetrafluorethylen, werden als Aerosol mittels gegeneinander gerichteter Düsen intensiv vermischt.

Der fein gemahlene, hydrophobierte Leitruß wird nun mit 25% Polypropylen (Korngröße 2–10 µm) und 8% Kohlefasern von etwa 5 mm Länge intensiv vermengt. In einem Extruder, der für hochgefüllte Materialien geeignet ist kann diese Masse bei etwa 250°C unter Begasung mit CO₂ zu einem offenporigen Schaum von etwa 0.4 mm Dicke verarbeitet werden. Ein nachfolgender, beheizter Kaland er reduziert die Dicke auf 0.3 mm bei 50% Porenvolumen.

Die aus nur einer Gasdiffusionsschicht bestehende, nach obigem Verfahren hergestellte Gasdiffusionselektrode kann nun mit einer mit Katalysator versehenen Polymerelektrolytmembran, z. B. Gore-Select von W.L.Gore & Assoc. mit einer Platinbeladung von 0.35 mgPt/cm², in einen Brennstoffzellen Teststand eingebaut werden. Die erfundungsgemäße Gasdiffusionselektrode wird dabei als Anode und als Kathode verwendet. Der Anpreßdruck der Stromableiter an die Elektroden beträgt etwa 12 bar.

Bei Betrieb der Brennstoffzelle mit Wasserstoff an der Anode und befeuchteter Luft an der Kathode – beide Gase nahezu ohne Überdruck – ergibt sich bei einer Zellspannung von 0.6 V eine Leistungsdichte von etwa 310 mW/cm². Die Zelltemperatur beträgt dabei etwa 60°C.

Die erfundungsgemäßen Elektroden sind auch für die Verwendung mit fluorfreien Membranen, z. B. sulfonierte Polyetherketone, geeignet.

Beispiel 2: (Mischform aus Polymerelektrolytmembran- und Phosphorsäurebrennstoffzelle)

Ähnlich wie in Beispiel 1 wird eine feinteilige Mischung aus 35% des fluorierten Thermoplasten ETJ der Firma 3M, 55% Leitruß (z. B. Vulkan XC 72) und 10% Kohlefasern von etwa 5 mm Länge hergestellt. In einem geeigneten Extruder wird diese Masse bei 340°C unter Begasung mit CO₂ zu einer Schicht verarbeitet die nach einem beheizten Kaland eine Dicke von 0.4 mm bei 70% Porosität aufweist.

Nach einem gängigen Verfahren kann auf die fertiggestellte Gasdiffusionselektrode mit Polytetrafluorethylen gebundener, geträgerter Platin Katalysator (z. B. 30% Pt auf Vulcan XC 72 der Firma E-TEC, Inc. USA) aufgebracht werden.

Als Elektrolyt für diese weitere Brennstoffzellenanwendung dient nun eine 30 µm dicke Folie aus Polybenzimidazol. Diese Folie wird mindestens 48 Stunden bei Raumtemperatur in 85% Phosphorsäure eingelegt. Polybenzimidazol nimmt dabei ein vielfaches der Polymermasse an

Phosphorsäure auf. Die erfundungsgemäße, katalysierte Gasdiffusionselektrode wird mit der vorbehandelten Polymerfolie bei Raumtemperatur und etwa 50 bar Druck zu einer Membran-Elektroden-Einheit verpresst und in einen Brennstoffzellen Teststand eingebaut.

Betreibt man die Brennstoffzelle bei 130°C mit Wasserstoff und Luft unter 2 bar Überdruck so können bei 0.4 V Zellspannung Leistungsdichten bis 900 mW/cm² erreicht werden.

Beispiel 3: (Elektrolysezelle)

Die Elektroden aus Beispiel 1 können als Anode und Kathode einer Elektrolysezelle verwendet werden. Die Kathode wird dabei nach einem gängigen Verfahren mit Platin Katalysator auf Kohlenstoffträger (0.3 mg/cm²) versehen während man die Anode mit 15 mg/cm² Iridium-Schwarz belegt, so daß der Kohlenstoffanteil der Elektrode vollständig abgedeckt wird. Dies ist notwendig, da der Kohlenstoff und auch der Binder unter den stark oxidierenden Bedingungen angegriffen wird. Eine Membran-Elektroden-Einheit kann durch Heißpressen (120°C, 200 bar) mit der Polymerelektrolytmembran Nafion 115 der Firma DuPont, USA hergestellt werden. Nach Einbau in einen Teststand erreicht man bei 80°C und 1.61 V Zellspannung Stromdichten bis 0.6 A/cm².

Patentansprüche

1. Gasdiffusionselektrode enthaltend mindestens eine elektrisch leitfähige und poröse Gasdiffusionsschicht dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionsschicht mindestens ein elektrisch leitfähiges Material mit einer Bulkleitfähigkeit > 1 mS/cm und mindestens ein thermoplastisches Material enthält, welches das elektrisch leitfähige Material bindet.
2. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitfähige Material Leitruß, Graphit oder carbonisierte oder graphitierte Kohlefasern enthält.
3. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyethylentherephthalat oder einen fluorierten Thermoplast enthält.
4. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionsschicht hydrophobiert ist.
5. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 4 dadurch

- gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionsschicht durch Partikel aus einem fluorierten Polymer hydrophobiert ist.
6. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen der Gasdiffusionsschicht 30% bis 70% des Gesamtvolumens der Schicht beträgt. 5
7. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionsschicht zusätzlich Kurzschnitfasern enthält. 10
8. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß eine Oberfläche der Gasdiffusionselektrode Gaskanäle enthält.
9. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode enthaltend mindestens eine elektrisch leitfähige und poröse Gasdiffusionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein elektrisch leitfähiges Material mit einer Bulkleitfähigkeit > 1 mS/cm und mindestens ein thermoplastisches Material mittels eines thermoplastischen Verfahrens zu einer Gasdiffusionsschicht geformt werden. 15
10. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Verfahren einen Extrusionsschritt enthält. 20
11. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusion unter Verwendung eines chemischen oder physikalischen Treibsystems durchgeführt wird. 25
12. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 9 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß dem Stoffgemisch vor Ausführung des thermoplastischen Verfahrens ein weiteres, porenbildendes Material zugesetzt wird. 30
13. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Material nach der Ausführung des thermoplastischen Verfahrens mit Hilfe eines Lösungsmittels aus der Gasdiffusionsschicht entfernt wird. 35
14. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 9 bis 13 dadurch gekennzeichnet, daß die nach der thermoplastischen Formung erhaltene Gasdiffusionsschicht mittels eines Kalanders nachbehandelt wird. 40
15. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 9 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß mehrere verschiedene Gasdiffusionsschichten durch Pressen, Kalandern oder sonstige Laminierschritte miteinander verbunden werden. 45
16. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 9 bis 15 dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitfähige Material Leitruß, Graphit oder carbonisierte oder graphitierte Kohlefasern enthält. 50
17. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 9 bis 16 dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyethylenthreptalat oder ein fluorierter Thermoplast ist. 55
18. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 9 bis 17 dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionsschicht hydrophobiert ist. 60
19. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionsschicht durch Partikel aus einem fluorierten Polymer hydrophobiert ist. 65
20. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 19 dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionsschicht durch Partikel aus einem fluorierten Polymer hydrophobiert ist. 70

- elektrode nach Anspruch 18 oder 19 dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophobierungsmittel vor der Ausführung des thermoplastischen Verfahrens in das elektrisch leitfähige Material eingebracht wird.
21. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophobierungsmittel direkt durch Mischen oder in suspendierter Form in das elektrisch leitfähige Material eingebracht wird.
22. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 9 bis 21 dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen der Gasdiffusionsschicht 30% bis 70% des Gesamtvolumens der Schicht beträgt.
23. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 9 bis 22 dadurch gekennzeichnet, daß dem Stoffgemisch vor Ausführung des thermoplastischen Verfahrens Kurzschnitfasern beigefügt werden.
24. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 9 bis 23 dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Oberfläche der Gasdiffusionselektrode Gaskanäle erzeugt werden.
25. Verwendung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einer elektrochemischen Zelle mit Gasaustausch als Anode und/oder Kathode.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

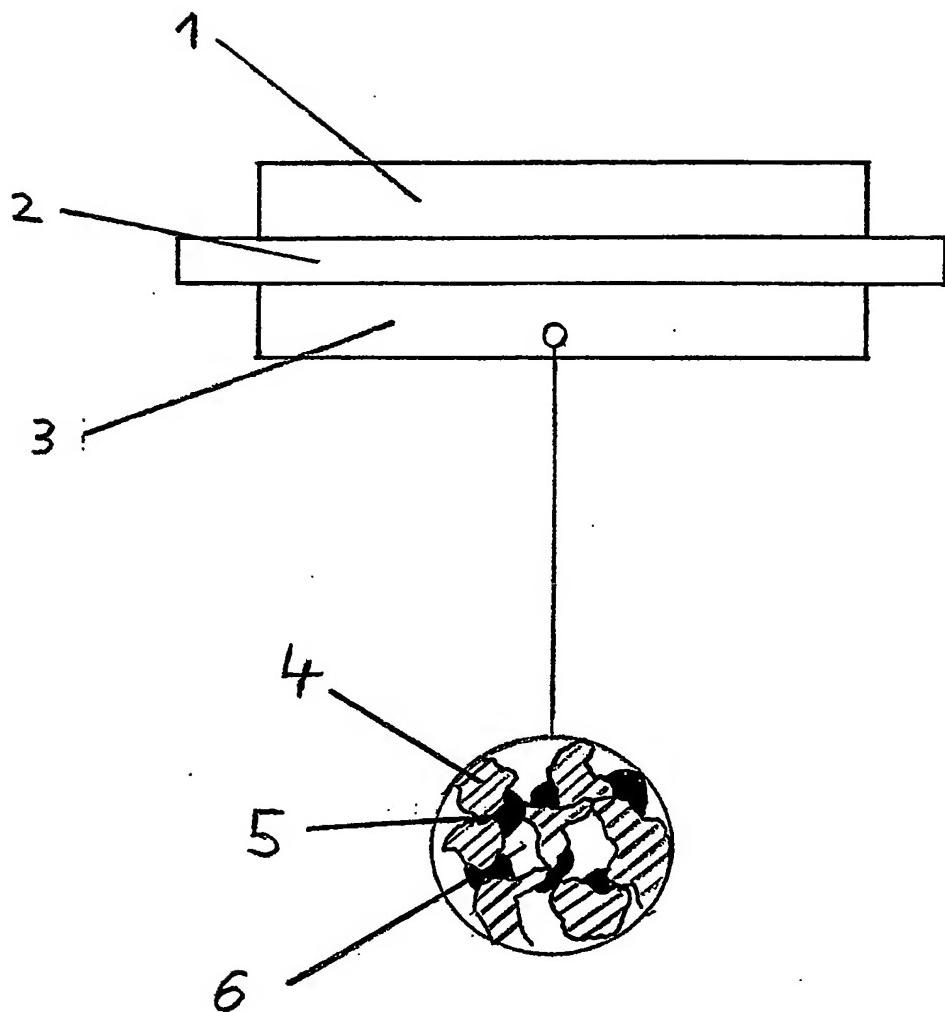


Abb. 1

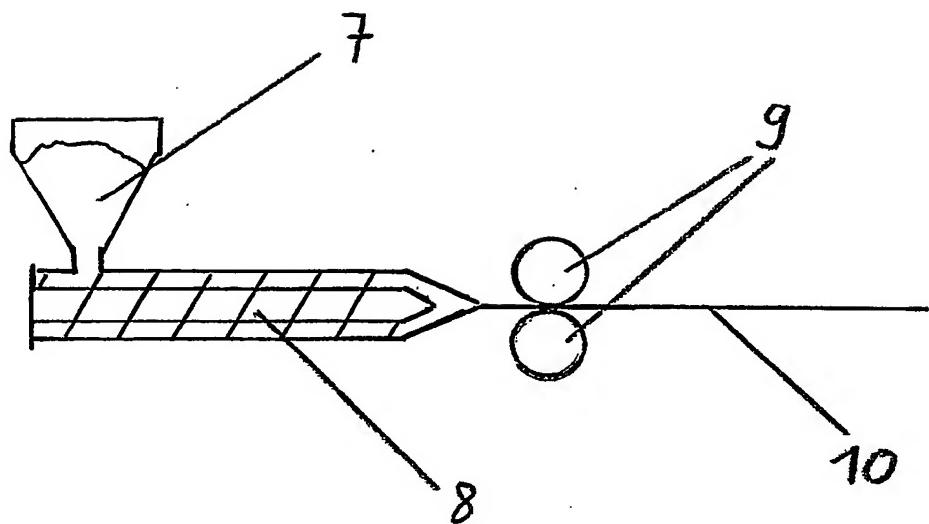


Abb. 2